(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234734

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

C07C381/00

7106-4H

C08K 5/36

KBR

7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数10 OL

(21)出願番号

特願平5-309173

(22)出願日

平成5年(1993)12月9日

(31)優先権主張番号 P4241447.4

(32)優先日

1992年12月9日

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人 390009173

FΙ

ヒユールス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、

パウルーバウマンーストラーセ、1

(72) 発明者 ユルゲン ヴォルパース

ドイツ連邦共和国 ハルテルン ツム ゼ

ープリック 23

(72) 発明者 カールーハインツ ノルトジーク

ドイツ連邦共和国 マール ノイマルクシ

ュトラーセ 4

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリスルフィド化合物、ジエン系ゴムの加硫法、加硫系及びジエン系加硫ゴム製造方法

(57)【要約】

(修正有)

【構成】 該化合物は、一般式:

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \parallel \\ S \end{array} \cdot S - S - C \\ \parallel \\ S \\ R_4 \end{array}$$

[式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は同時に又は互いに無関係に水素原子 又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、n は2~10である]で示されるポリスルフィド化合物。 【効果】 該化合物は、ニトロソアミン不含の架橋剤と、 して、並びに戻り安定性及び耐老化性を改善するための ジエン系ゴムの加硫系中で効果的に使用することができ る。

【特許請求の範囲】 一般式: 【請求項1】

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 &$$

[式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は同時に又は互いに無関係に水素原子 又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、n は2~10である]で示されるポリスルフィド化合物。 【請求項2】 前記式中、R1~R1が水素原子、nが2 又は6である、請求項1記載のポリスルフィド化合物。 【請求項3】 ジエン系ゴムを加硫する方法において、 請求項1又は2記載のポリスルフィド化合物0.5~ 6. 0部を使用することを特徴とする、ジエン系ゴムの 加硫法。

### 【請求項4】 主に、

- a) 請求項1又は2記載のポリスルフィド化合物0.5 ~6部
- b) 硫黄0~0.3部、
- c)付加促進剤1~2.5部、
- d) 塩基性化合物 0.5~4部及び
- e) ゴム添加物

を含有する加硫系。

【請求項5】 付加促進剤として、スルフェンアミド促 10 進剤及び/又はメルカプト促進剤を使用する、請求項4 記載の加硫系。

【請求項6】 メルカプト促進剤として、亜鉛-2-メ ルカプトベンゾチアゾール及び/又はジベンゾチアジル ジスルフィド、及びスルフェンアミド促進剤としてNt ープチルー 2 ーベンゾチアジルスルフェンアミドを使 用する、請求項4又は5記載の加硫系。

【請求項7】 塩基性化合物として、グアニジン化合物 及び/又はジチオカルバミン酸の塩を使用する、請求項 4から6のいずれか1項記載の加硫系。

20 【請求項8】 常用のゴム添加物の存在下で、ジェン系 加硫ゴムを製造する方法において、一般式: 【化2】

[式中、R1~R,は同時に又は互いに無関係に水素原子 又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、n 30 は2~10である] のポリスルフィド化合物0.5~6 部を、130~250℃の温度で使用することを特徴と する、ジエン系加硫ゴム製造法。

【請求項9】 前記式中、R1~R4が水素原子及びnが 2又は6を表す、請求項8記載の方法。

【請求項10】 130~200℃の温度で、主に、請 求項4から7記載の加硫系を含有するジエン系加硫ゴム を製造するジエン系加硫ゴム製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族系ジチオカルボ ン酸の新規ポリスルフィド化合物及び該化合物をニトロ アミン不含の架橋剤として使用すること及び戻り安定性 及び耐老化性を改善するためにジエン系ゴムの加硫系で 使用することに関する。

[0002]

【従来の技術】ゴムの硫黄又は硫黄供与体及び促進剤系 での架橋は、一般的に、重合鎖が初期団体でポリスルフ ィドの硫黄架橋により結合されている加硫ゴムを生じ

性において良好な成果を生じる。このことは、機械的強 度の他に、特に引裂強さと同様に耐摩擦性に当て嵌ま る。しかしながら、このような硫黄を含有する系の戻り に欠点がある。戻りという概念は、一方では加硫過程に おける加硫ゴム特性の耐久性の低下、他方では動的付加 の際の好気性 (aerobics) 老化であると把握される。戻 りの際に遊離する硫黄は、一方ではポリマーセグメント に付加され、ひいてはそのガラス転移温度T<sub>e</sub>を上昇さ せ、他方では、酸素の加硫ゴムへの作用を触媒する。ど ちらの作用も、網状構造に損傷を与える。反応時間及び 反応温度に依存して、既に加硫工程の進行中に発生する **、40 硫黄の副反応は、エラストマーの性能限界を著しく低下** させ、これにより製造工程の最適な態様に関する制限が 要求される。

【0003】硫黄の副反応を減少させる手段として、い わゆるEV系の使用が挙げられる。これは、一緒に最少 **虽の硫黄を用いた際の大量の加硫促進剤からなる系であ** る。しかしながら、急速な初期加硫に起因して、加工安 全性は望ましくない変化をする。更に、このことは、正 にタイヤ工業において、耐摩耗性、引裂強さ及びコード 粘着性の回避できない低下といったより重大な結果を生 る。ポリスルフィドで架橋された加硫ゴムは、多くの特 50 じる (P.M.Lewis, NRTechnologie 17,(4),1986,p.60 参

照)。

【0004】ドイツ国特許出願公開第3941002号明細書には、とりわけ、離脱基としてとして、置換されたヒドロキシジチオベンゾエートを有するポリスルフィド誘導体が開示されている。この複雑に構成された化合物は、重大な欠点を有する。高い分子量に起因して、例えば実施例から明らかなように、許容される特性水準を有する加硫ゴムを得るためには、ゴム100部に対して架橋剤物質7部を使用しなければならない。このことは該方法を経済的に不利にするだけでなく、このような化10合物の非常に制限された溶解性により、極めて望ましくないブルーム現象が生じ恐れがある。

【0005】更に、実施例に記載された物質の不十分な

溶解性並びに高い融点は、特に混和を困難にし、これに 関連してあらゆる好ましくない二次現象を伴う、ゴム混 合物中で該物質の不十分な分散を惹起する。

[0006]

【発明の解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、EV系の欠点を回避し、更にニトロソアミン形成物質を含有しないジエン系ゴムの、戻りのないかつ耐老化性の加硫ゴムを生じる、新規加硫剤並びに加硫系を見出すことであった。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記課題は、一般式: 【0008】

[化3]

20

【0009】 [式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子又は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基を表し(該置換基 $R_1 \sim R_4$ は同じか又は異なっていてよい)、nは $2 \sim 100$ 数である]のポリスルフィド化合物により解決される。

【0010】上記一般式のポリスルフィド化合物は、低温で溶融し、ジエン系ゴム混合物中で良好な溶解性を有する。基 $R_1 \sim R_4$ の分子量が低く並びにnが2 $\sim$ 10の間の中間までの低い値である場合には、明らかに減少した加硫作用量を必要とするには、加硫剤の分子量の低さも十分である。

【0011】有利な置換基R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、水素原子又はメチル基であり、その際、メチル基の位置は、チオカルボ 30 ニル基に対してオルト、メタ又はパラ位であってよい。 CH<sub>2</sub>橋は、2~10個の炭素原子の長さであってよく、その際、C<sub>1</sub>又はC<sub>6</sub>-鎖を有する化合物が有利である。加硫の際のポリスルフィド化合物の離脱基は、C<sub>6</sub> H<sub>6</sub>CS<sub>1</sub>である。これは、容易にゴム混合物中に配合することができる、反対イオン次第で液体ないしは低融点の物質である。

【0012】更に、ポリスルフィド化合物を特殊な加硫系中で使用する場合には、必要に応じてその必要量を更に減少することができることが判明した。該加硫系は、> 40特にごく僅少量の硫黄並びに1種以上の付加促進剤、更に塩基性物質を含有するポリスルフィド化合物からの混合物である。該混合物においては、予期していた通り、加硫ゴムの戻り及び老化特性率を低下させない、つまり常用の硫黄加硫ゴムの抑制率に近似しないだけでなく、驚異的にも正にその逆の効果を生じることが判明した。すなわち戻りは完全に抑制され、かつ好気性の耐老化性、すなわち熱気老化後の物理学的特性の維持が明らかに改良される。本発明者によって見出された加硫系の予想されえかかった効果により、高い原的完定は及び研究を

化性を有するジエン系加硫ゴムが得られる。

【0013】本発明によるポリスルフィド化合物の例は、特に、ビス-1,6-(チオベンゾイルジスルフィド)-エタン及びーヘキサン(以降 BTBDE 及び BTBDH と記載)であり、また有利に使用される。該ポリスルフィド化合物は、純粋な形の架橋剤物質として、ゴム中の濃縮混合物(いわゆるバッチ)として又は充填剤との混合物として使用することができる。

【0014】ポリスルフィド化合物を単独で加硫に使用する場合、本発明による効果を得るためには $4\sim6$  部で十分である。従って、例えばゴム100 部に対して、 $R_4$ が水素原子を有し、nが6である化合物(BTBDH) 5.7 部から、伸び率300%で引張応力値6.8MPaを有する加硫ゴムが得られる。

【0015】ゴム100部に対して、それぞれ BTBDE 又は BTBDH 0.5~4部だけの他に、0~0.3部の 量の硫黄、付加促進剤、例えばスルフェンアミドー又は メルカプト促進剤、又はこれらを組合せたもの1~2.5部、有利には1~1.5部、並びに塩基性化合物0.5~4部、有利には0.5~1.5部を加える場合に は、通常の架橋に関しては、明らかに少量のポリスルフィド化合物で十分である。これらの添加物により、ジェン系ゴムの戻り傾向は、驚異的にも完全に抑制され、好気性老化は改善される。

【0016】有利な促進剤としては、亜鉛ー2ーメルカプトベンゾチアゾール(ZMBT)、ジベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)及びNーtーブチルー2ーベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)が使用されるが、しかしながら別のメルカプトー又はスルフェンアミド促進剤も本発明による枠内で全く使用可能である。

に改良される。本発明者によって見出された加硫系の予 【0017】本発明によれば、ポリスルフィド化合物 想されえなかった効果により、高い戻り安定性及び耐老 50 は、硫黄なしでも、ゴム100部に対して0.3部まで

の量の硫黄と併用でも加硫に使用される。硫黄の量を上 記の範囲内に保持すれば、硫黄は戻り又は老化抑制に悪 影響を与えることなく架橋収率を上昇させる。しかしな がら、硫黄が0.3部より多量の場合には、ますます戻 り及び好ましくない老化特性が観察される。

【0018】塩基性物質は戻りを抑制し、老化を改善し、かつ架橋収率を上昇させる。特に、グアニジン誘導体、例えばジフェニルグアニジンが該当する。更に、ジチオカルバミン酸の塩も適しているが、その場合には、ニトロソアミンを発生しない、いわゆる「セーフアミン 10 (Safe Amines)」のカルバミン酸塩の使用が考慮されなければならない。これに関する代表的な例は、ジベンジルジチオカルバミン酸の亜鉛塩である。

【0019】その他の常用のゴム添加物、例えば充填 剤、軟化剤、粘着剤、促進剤、活性剤、ステアリン酸、 ワックス、老化防止剤及びオゾン防止剤、発泡剤、染料 並びに顔料を使用することできる。上記のゴム添加物を 用いた加硫系の製造は、通常の、当業者には周知の方法 で行う。

【0020】加硫は、130~250℃、有利には15 20 した。 0~220℃の温度で行う。加硫は、同様に、通常の、 【00 当業者には周知の方法で行う。 フェー

【0021】本発明によるポリスルフィド誘導体は、使用すべき調合で、長い加硫時間及び/又は高い加硫温度による戻り安定性に関して利点を有する。同時に、該誘

定性に関して利点を有する。同時に、該誘  $C1(CH_2)_6C1 + 2 Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$  ---->  $NaO_3S_2(CH_2)_6S_2O_3Na + 2 NaC1$ 

【0026】水約1150mlのチオ硫酸ナトリウム五水和物374.5gの溶液に、室温で1,6-ジクロルヘキサン108.5gを加えた。次いで、反応混合物を305%のNaOHを滴加することによりpH値7~8に調整した。同時に全フラスコ内容物を還流温度に加熱し、該温度で7~8時間撹拌した。引続き該混合物を室温に冷却し、メチル第三ブチルエーテル (MTB) 150ml

導体は、エラストマーの好気性老化において著しく減少 した能力低下を示す。

【0022】ポリスルフィド誘導体の製造並びに架橋剤 物質として単独で及び加硫系中で使用することによるジ エン系のゴム加硫ゴムの利点を、以下の実施例より説明 する。

[0023]

### 【実施例】

1. ナトリウムジチオペンゾエート

0 PhCCl<sub>3</sub>+2Na<sub>2</sub>S×2.7H<sub>2</sub>O→→PhCS<sub>2</sub>Na+3NaCl (Ph=フェニル基)

硫化ナトリウム水和物415gをメタノール1000ml中に懸濁させ、還流温度に加熱した。次いで、ベンゾトリクロリド330.4gを還流下で滴加し、該反応混合物をなお沸点で数分間、後反応させた。引続き、析出したNaClをを室温で分離した。メタノールを50℃で蒸発させ、残留する残渣を蒸留水約1900ml中に溶解させた。該水相(2200ml)を精製の目的でトルエン500mlで抽出し、分離したトルエン相を除去した

【0024】2. 1,6-ビス(ナトリウムチオスルフェート)へキサン(BBS)

[0025]

【化4】

で抽出した。MTB抽出液を除去し、ビスブンテ塩水溶液 (BBS) (約1500ml) を次の工程に使用した。 【0027】3.1,6-ビス(チオベンゾイルジスルフィド) ヘキサン

[0028]

[化5]

【0029】撹拌器、滴加漏斗及びpH値測定電極を有する5lのフラスコに、個々の反応成分を以下の順序で 室温で加えた:

a)ビスプンテ塩溶液

1500ml

(2)

b) 37%のホルマリン溶液

100g

c) ジチオ安息香酸ナトリウム溶液 2200ml(1)。

【0030】非常に強度な撹拌下で、pH値を、10%のHClを滴加することによりpH値8に調整した。反応終了後、水相から分離した暗赤色の油状物が生じ、該油状物の反応混合物を室温で7時間、pH値7~8で強力に撹拌した。油相をトルエン1500mlで希釈し、

H<sub>2</sub>O約700mlで3回洗浄した。有機相を硫酸マグネシウム(硫酸ナトリウム)上で乾燥した。乾燥剤を吸※40 引濾過した後、トルエンを真空中で蒸発させた。生成物220gが、濃赤色の粘稠性油状物の形で、収率70%で残留した。

【0031】例1は、BTBDHの天然ゴム調合での使用を示している。比較例I、硫黄2部及びスルフェンアミド促進剤CBSからの従来の加硫系との同じ天然ゴム基礎混合物に比して、

- a) 本発明による物質の架橋活性
- b) 150℃でさえも驚異的に短い初期加硫時間及び加硫終了時間
- 力に撹拌した。油相をトルエン1500mlで希釈し、 50 c)比較例に比して、受容体の明らかに改善された耐老

-

化性 を示す。

【0032】例2は、シスーポリイソプレン調合での、BTBDH3.5部並びに付加的に付加促進剤としてのMBTS 1.5部、更に塩基性化合物としてのZBEC1.5部(但し硫黄は用いない)の使用を示している。本発明による加硫剤の最が明らかに減少したにもかかわらず、硫化ゴムの例1よりも更に高い引張応力値が得られた。このことは驚異的である、それというのも付加的に使用した物質MBTS及びZBECは、それ自体単独では加硫活性を全く発 10 揮しないからである。これに比して、比較例IIもまた非常に大量の硫黄を使用しているにもかかわらず、不十分な引張応力値が達成されるにすぎない。

【0033】例3は、例2と同様に基礎混合物中にBTBD H2部だけ使用したが、但し、硫黄0.2部及び付加促進剤としてMBTS1.5部並びに塩基性物質としてZBEC1部とともに使用したことを示している。該組成では、100℃で14日間老化させた後、元来の加硫ゴム引張伸びの72%の残率が観察された。

【0034】例4は、付加促進剤としてMBTSの他に、塩 20 ミド (TBBS) 基性物質としてジフェニルグアニジン (DPG) の使用を 7) ジベンソ 示している。その際、100℃での14日間にわたる老 8) ジフェニ 化の過程でも低下しない、非常に高い動的安定性を有す 9) 亜鉛ージ る加硫ゴムが得られた。引張伸びの残率は73%であっ 10) ビス-1 た。 ヘキサン

【0035】例5は、硫黄0.3部、付加促進剤として TBBS1.2部及び塩基性物質としてZBEC1.5部ととも にBTBDHO.5部だけの使用を示している。0.8MP a のモジュール(3 0 0 %の伸び率での引張応力値)を有する加硫ゴムが得られた。1 0 0  $\mathbb C$  で 1 4 日間老化させた後、加硫ゴムは引張伸びの残率 7 1 %を有していた。

【0036】上記の若干の実施例だけに基づいて記述した本発明による種々の実施態様により、シスーポリイソプレンの場合と同様に敏感でかつ標準的な条件下で僅かに耐老化性のゴムの場合でさえも、加硫ゴムの卓越した特性が達成可能であることが立証された。

#### 0 【0037】表に関する注釈

- 1) RSS# 1 Defo 1000
- 2) NATSYN(R)、グッドイヤー
- 3) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン
- 4) N-(1.3-ジメチルプチル) -N'-フェニル -p-フェニレンジアミン
- 5) N-シクロヘキシル-1-ベンゾチアジルスルフェ ンアミド
- 6) N-t-プチルー2ーベンゾチアジルスルフェンア0 ミド (TBBS)
  - 7) ジベンゾチアジルジスルフィド (MBTS)
  - 8) ジフェニルグアニジン (DPG)
  - 9) 亜鉛ージベンジルジチオカルバミン酸塩
  - 10) ビス-1, 6- (チオベンゾイルジスルフィド) -ヘキサン

':球が与えられた条件下で破壊された時間 (分)。 【0038】

【表1】

•

第1表:	9						10
例			1	2	3	4	5
天然ゴム	1)		100,0		_	-	_
シスーポリー	イソプレン <sup>2)</sup>		-	100,0	100,0	100,0	100,0
Zno RS	•		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ステアリン語	<b>)</b>		2,0	2,0	2,0	. 2,0	2,0
IPPD 3)			1,0		1,0		
6PPD 4)			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Corax N-:	339 		45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
CBS 5)				-	-		
競 黄			-	-	0,2	0,3	0,3
TBBS 6)			-	-	-	1,5	2,0
MBTS 7)			-	1,5	1,5		· <u> </u>
DPG 8)			-	-	-	3,0	-
ZBEC 9)	· \		-	1,5	. 1,0	-	1,5
BTBDH 10)			5,7	3,5	2,0	3,0	
加硫計	150 °C t <sub>10</sub>	:分	1 0	1 2	1,5	1 0	~~~~~~
	t <sub>90</sub>			14,0		8,6	
加硫計	180 °C t <sub>10</sub>	<del></del>	0.8	0.6	0,7	.0.5	1,0
	t 90				5,8		
次の温度/印	時間で加硫	°C/分	150/30	180/10	180/10	180/10	180/10
引張強さ		MPa	18,0	21,1	30,3	20,7	21,1
技断強さ		*	583		579	•	-
	%のモジュール	MPa	1,4	1,4		1,4	•
び	%のモジュール	MPa	7,4		8,0	-	•
Struktur	n. Pohle	N/mm	66	66	68	74	65
伸び残率		*	16	9	8	8	8

[0039]

【表2】

1	7	١.
•	1	,

特開平6-234734

			• •	,			ט דך מתוניד
<u>第</u> 1表続き	: 11						12
例	_		1	2	. <b>3</b>	4	5
硬さ	22, °C	ショアーA型	! -	56	56	58	57
	75 °C	-	-	48	49	48	48
弾 性	22 °C		-	51	51	50	48
	75 °C		-	65	61	64	-
圧縮 歪	24h/70 °C	<b>4</b> .	_	9	11	11	11
圧縮 歪	24h/100°C	4	-	27	27	28	34
180℃で	<b>जिस्</b>	分	-	20	20	20	20
球破壞	150N	°C	_	86	91	82	86
o -,	200N	°C	-	110	120	103	110
	250N	°C`	-	124	144	120	132
	300N	°C	-	139	167	133	145
•	350N	°C	-	160	6'	152	168
	400N	°C	-	81	-	178	5'
	450N	°C	-	· <b>-</b>	-	3'	-
			1	00℃で71	3間老化	7 6 6 6 7 7 8 9	
例 :	· 		1	2.	. 3	4	5
ら経路		MPa	7,0	20,4	20,0	17,7	19,5
が強さ		*		428		521	
	%のモジュール	MPa	2,0	2,8	2,2	1,8	2,4
び率300	<b>%のモジュール</b>	MPa			11,5		
truktur n	. Pohle	N/mm	<b>17</b> .	56	55	36	57

[0040]

【表3】

Ų

表続多:

100℃で7日間老化

		・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・						
例				1	2	3	4	5
硬さ		22 °C	ショアーA型	_	63	62	64	63
		75 ℃		-	55	54	58	56
弹性		22 °C		-	54	52	56	52
		75 <b>°</b> C		-	62	61	65	61
圧縮	歪	24h/ 70 °C	*	_	17	16	12	15
王縮	歪	24h/100 °C	*	~	26	33	24	34
球破壊		150N	°C	~	84	· . 75	78	86
	٠	200N	°C	-	111	108	94	103
		250N	°C	_	134	132	114	132
		300N	°C	-	141	157	134	150
•		350N	· °C	-	156	164	150	170
		. 400N	°C	-	14,8"	14,84	169	5'
•		450N	°C	-	-	-	12'	-

100℃で14日間老化

例		1.	. 2	3	4	5		
引張強さ	MPa	5,7	15,8	17,3	11,8	15,1		
破断強さ	*	240	331	415	417	380		
伸び率100%のモジュール	MPa	2,3	3,2	2,5	1,9	.2,6		
伸び率300%のモジュール	MPa	-	15,7	12,7	8,5	13,1		
Struktur n. Pohle	N/mm	14	37	41	18	35		
伸び残率	* .	8	7	11	14	9		

[0041]

【表4】

(9)

特開平6-234734

16

## 第1 表続き:

15

			100℃で14日間老化						
<b>69</b>				1	2	3	4	5	
硬さ		22 °C	ショアーA型	<u>.</u>	62	64	64	65	
		75 °C		<b>-</b>	52	55	55	55	
弹性		22 °C			51	50	52	50	
		75 °C		-	59	59	60	58	
圧粒	. <b>Æ</b>	24h/ 70 °C	*		23	26	-21	20	
圧縮	歪	24h/100 °C	*	-	34	·39	29	39	
球破壊		150N	°C	_	83	74	72	85	
		200N	°C	-	, 109	102	92	101	
		- 250N	°C	-	130	128	110	128	
		300N	°C	-	147	154	122	. 153	
		. 350N	°C .	-	14'	, g'	144	13'	
		400N	•C ·	-	-	-	158	•	
		450N ·	• °C	-		-	11'	_	

[0042]

【表 5 】

3

17 <u>第 2 表:</u>			18
比較例		1	11
天然ゴム (1)		100,0	100,0
シスーポリイソプレン (2)		-	-
ZnO RS		3,0	3,0
ステアリン酸		2,0	2,0
Vulk. 4010 NA (3)		1,0	1,0
Vulk. 4020 (4)		1,0	1,0
Corax N-339		45,0	45,0
CBS (5)		1,0	_
硫 黄		2,0	0,4
TBBS (6)	•	-	1,2
MBTS (7)	· •	-	<del>-</del>
DPG (8)		-	_
ZBEC (9)		•	•
BTBDH		· <b>-</b>	<b>-</b> · ·
加碳計 150 °C t <sub>1</sub>	o 分	5,0	8,4
t <sub>9</sub>		9,2	14,4
加硫計 180 °C t <sub>1</sub> (	<del>分</del>	1,4	
t <sub>9</sub>	<del>分</del>	2,3	
次の温度/時間で加硫	<b>°C</b> 分	150/30	150/30
引張強さ	MPa	19,3	19,5
破断強さ	*	480	528
伸び率100%のモジュール	MPa	1,6	1,5
伸び率300%のモジュール	MPa	10,5	9,2
Struktur n. Pohle	N/mm	37	66
伸び残率	* .	10	12

[0043]

75 °C ·

22 °C

75 °C

第2表続き: 比較例

硬さ

弾 性

(11) 20 I II 22 °C ショアーA型 -55 50 58

亚 24h/ 70 °C 36 圧縮 亞 24h/100 °C

180℃で加硫 分 球破壊 150N °C 200N °C 250N °C 300N °C 350N °C 400N °C 450N ОC

100℃で7日間老化

		100067日间老化					
比較例		I	II	•			
引張強さ	MPa	4,5	11,1				
破断強さ	*	105	391	•			
伸び率100%の=	Eジュール MPa	-	1,9				
伸び率300%の=	Eジュール MPa	16,0	8,9				
Struktur n. Po	hle N/mm	1 .	13				
伸び残率	· *	-	. 11				
硬さ 22	<b>°</b> C ショブ	'一A型 -	61				
· 75	°C	s <b>-</b>	49				

[0044]

【表 7 】

### 第2表続き:

			100℃で7日間老化					
<b>比較例</b>	1			I .	. II			
弹性		22 °C		<b>-</b> ,	46			
•		75 °C		-	. 50			
圧縮	歪 2	4h/ 70 °C	*		28			
圧縮	至 20	4h/100 °C	*	-	-			
球破壞		150N	°C		-			
		200N	°C	-	-			
		250N	°C	٠.	-			
		300N	°C	-	• -			
		350N	°C	•	-			
		400N	°C	-	-			
		450N	·°C	-	-			
		) <del></del>		10007	14日間老化			
比較例			•	I .	II			
引張強さ			MPa	3,0	66,0			
破断強さ			*	54	311			
		モジュール	MPa	-	1,7	•		
伸び率30	0%の	モジュール	MPa	-	6,5			
Struktu	r n. P	oh1e	N/mm	18	12			
伸び残率			*	1	10			
硬さ	2	2 °C	ショアーA	型 _	60			
	7	5 °C		-	47			
弾性	2:	2 °C	******	_	. 42			
	. 7	5 °C	٠.	-	45			
				<del></del>				

[0045]

【表8】

### 第2表続き

100℃で14日間老化

比較例			I	II
圧縮 歪	24h/ 70 °C	*	*	40
圧縮 歪	24h/100 °C	*	-	-
绿破壊	150N	°C		
	200N	°C	-	
	· 250N	OC	·	-
	300N	°C	•	•
	350N	°C	-	-
•	400N	°C	-	<b>-</b> .
	450N	°C	<b>-</b>	•

### フロントページの続き

(72)発明者 ヤロスラフ モンキーヴィッチ ドイツ連邦共和国 マール アム アルテ

ン シュポルトプラッツ 17 アー

(72)発明者 ディーター ツェルプナー

ドイツ連邦共和国 マール ノイラントシ

ュトラーセ 110